

**Sunscreen and skin care composition comprises a photoprotective component and an energy acceptor or an electron acceptor**

**Patent Assignee: MAX PLANCK GES FOERDERUNG WISSENSCHAFTEN**

**Inventors: MOEBIUS D**

16834 U.S. PTO  
10/764436  
012704  


**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 10117336	A1	20021010	DE 1017336	A	20010406	200317	B
WO 200280839	A2	20021017	WO 2002DE1253	A	20020405	200317	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1017336 A ( 20010406)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 10117336	A1		13	A61K-007/42	
WO 200280839	A2	G		A61K-000/00	

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZM ZW

**Abstract:**

DE 10117336 A1

**NOVELTY** Providing a sunscreen and skin care composition.

**DETAILED DESCRIPTION** Sunscreen and skin care composition comprises a photoprotective component (I) and a component (II) which is either an energy acceptor (IIa) or an electron acceptor (IIb), where the distance between (I) and (IIa) is no more than 10 nm and the distance between (I) and (IIb) is no more than 3 nm.

**USE** The composition is useful for protecting the skin from damaging ultraviolet radiation.

**ADVANTAGE** The composition has high ultraviolet stability, so that it needs to be applied only at long intervals, and minimizes the formation of skin-damaging photoproducts.

pp; 13 DwgNo 0/9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Technology Focus:**

**TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY** - Preferred Composition: (I) is preferably a cinnamate ester, especially 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate, or other chemical solar filter and is functionalized with a reactive group, especially a thiol or disulfide group.

Preferred components (II) include nanoparticles of azo, carotinoid, quinoid, quinoline, coumarin, fluorescein, indigoid, pyrene, triarylmethane, xanthen, porphyrin, phthalocyanine or anthraquinone dyes.

(I) and (II) are preferably covalently linked together, either directly or through a spacer, to form a supermolecule.

**INORGANIC CHEMISTRY** - Preferred components (II) include nanoparticles of semiconductor materials, especially oxides of titanium, zinc, tin, tungsten, antimony or zirconium.

**METALLURGY** - Preferred components (II) include nanoparticles of metals, especially gold, silver, copper, platinum, palladium or their alloys.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 15108168

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 101 17 336 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
A 61 K 7/42  
A 61 K 7/40

⑯ Aktenzeichen: 101 17 336.9  
⑯ Anmeldetag: 6. 4. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 10. 10. 2002

⑯ Anmelder:  
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der  
Wissenschaften e.V., 80539 München, DE

⑯ Vertreter:  
Dehmel & Bettenhausen, Patentanwälte, 80469  
München

⑯ Erfinder:  
Möbius, Dietmar, Prof.Dr., 37085 Göttingen, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
US 57 20 805 A  
WO 98 14 237 A1  
WPIDS Abstract, 1997-545621/50 zu JP 09263718 A;  
CPLUS Abstracts:  
DN 128:41470;  
AN 1982:429043;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Neuartige Lichtschutz- und Hautpflegemittel durch stabilisierte Lichtschutz-Komponenten und Verminderung  
schädigender Photoprodukte

⑯ Sonnenschutz- und Hautpflegemittel, enthaltend  
(a) eine Lichtschutz/Sonnenschutz-Komponente (LSK)  
und  
(b) einen Energie- oder Elektron-Akzeptor,  
wobei der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) nicht  
mehr als 10 nm beträgt, wenn (b) ein Energie-Akzeptor ist,  
und wobei der räumliche Abstand zwischen (a) und (b)  
nicht mehr als 3 nm beträgt, wenn (b) ein Elektron-Akzeptor ist.

DE 101 17 336 A 1

DE 101 17 336 A 1

## Beschreibung

## Anode/Leiter

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Substanzen in Lichtschutz- und Hautpflegemitteln. Diese Substanzen sind einerseits geeignete Oberflächen modifizierte Nanopartikel (OM-NP) und andererseits so genannte Supermoleküle, in denen mehrere Lichtschutz-Moleküle entweder direkt oder über ein Gerüstteil kovalent mit einem oder mehreren Akzeptor-Molekülen verbunden sind. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Lichtschutz- und Hautpflegemittel, die solche Substanzen enthalten.

[0002] Sonnenschutz- und Hautpflegemittel enthalten so genannte Lichtschutz-Komponenten (LSK), die die Strahlung im nahen Ultravioletten und im sichtbaren Bereich absorbieren und auf diese Weise die negativen Wirkungen der Sonnenstrahlung auf die Haut reduzieren. Ein Beispiel für eine LSK bzw. ein Lichtschutz-Molekül (LSM) ist die Gruppe der Zimtsäureester ( $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CH}=\text{CH-COOR}$ , wobei der Phenyl-Rest weiter substituiert sein kann). Ein typischer Vertreter dieser Gruppe ist 3-(4-Methoxyphenyl)-2-pro-pensäure-2-ethylhexylester ( $\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{CH-COO-CH}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), das auch als OMC bezeichnet wird (für Octylmethoxycinnamat). Bei der Absorption der UV-Strahlung und von Licht im sichtbaren Bereich durch diese Ester entstehen Moleküle im elektronisch angeregten Zustand, die auf unterschiedliche Weise desaktiviert werden oder photochemisch reagieren. Unter anderem werden die Haut schädigende Produkte, insbesondere Radikale, gebildet, die dazu beitragen, dass die Lichtschutz-Komponenten allmählich unwirksam werden.

[0003] Bekannt als zusätzliche Bestandteile (neben den Zimtsäureestern als LSKn) von Lichtschutz- und Hautpflegemitteln sind weiterhin  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  in Wasser unlösliche, andererseits bei äußerer Anwendung aber auch nicht-toxische Substanzen. So wie  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  heutzutage in Lichtschutz- und Hautpflegemitteln verwendet werden, nämlich als freie (d. h. nur mit einem Koagulationsschutz ausgerüstete) Nanopartikel, sind sie jedoch nicht, oder nicht ausreichend, in der Lage, die Bildung von schädlichen Photoproducten, z. B. von Radikalen, zu unterbinden und damit dazu bei zu tragen, dass eine Schädigung der Haut durch die Photoprodukte verhindert sowie die jeweilige LSK (das Lichtschutz-Molekül) in dem Sonnenschutz- oder Hautpflegemittel stabiler wird und daher über einen längeren Zeitraum UV absorbierend wirksam bleibt. Insbesondere Radikale können als Photoprodukte Mutationen in Hautzellen auslösen und dadurch zur Entstehung von Hautkrebs beitragen.

[0004] Wie bereits angedeutet weisen die heute bekannten Sonnenschutz- und Hautpflegemittel den Nachteil auf, dass sich der Konsument bei längerem Sonnenbaden immer wieder neu mit dem Sonnenschutzmittel einreiben muss, damit seine Haut durch eine aktive LSK vor der schädlichen UV-Strahlung geschützt bleibt.

[0005] Dementsprechend hat sich der Erfinder der vorliegenden Anmeldung die Aufgabe gestellt, eine neue Klasse von Sonnenschutz- und Hautpflegemitteln zur Verfügung zu stellen, deren an sich bekannte Lichtschutz-Komponente(n) so modifiziert ist (sind), dass sie einerseits eine höhere UV-Stabilität aufweist/en (so dass das Sonnenschutzmittel nur in großen bzw. größeren zeitlichen Abständen auf die der Sonne ausgesetzten Körperstellen aufgetragen werden muss), und dass dadurch andererseits die Bildung von Haut schädigenden Photoproducten verhindert und damit nicht nur der Alterungsprozess der Haut verlangsamt, sondern auch das Risiko, an Hautkrebs zu erkranken, deutlich verringert wird.

[0006] Diese Aufgabe hat der Erfinder der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung der Sonnenschutz- und Hautpflegemittel, wie sie in den Patentansprüchen definiert sind, gelöst. Dabei ging er davon aus, dass die schädigenden Wirkungen, die die absorbierte Lichtenergie auf die Haut und die Lichtschutz-Komponente/das Lichtschutz-Molekül hat, durch eine Energie- oder auch durch eine Elektron-Übertragung (von der nach Lichtabsorption elektronisch angeregten Lichtschutz-Komponente) auf einen geeigneten Energie- bzw. Elektron-Akzeptor stark verringert werden können.

[0007] Die erfindungsgemäßen Sonnenschutz- und Hautpflegemittel enthalten also zusätzlich zur LSK (z. B. einem Zimtsäureester wie OMC) einen Energie- bzw. Elektron-Akzeptor, der zusammen mit der LSK als Energie- bzw. Elektron-Übertragungssystem fungiert. Diese Energie- bzw. Elektron-Übertragungssysteme sind OM-NP, insbesondere Oberflächen modifizierte Metall-Nanopartikel (OM-MNP), zu denen auch Monolayer Protected Cluster-Moleküle (mit Monoschichten geschützte Cluster- bzw. MPC-Moleküle) und Monolayer Protected Alloy Cluster-Moleküle (mit Monoschichten geschützte Legierungscluster- bzw. MPAC-Moleküle), wie sie in Lit. 6 definiert werden, zählen; Oberflächen modifizierte Halbleiter-Nanopartikel (OM-HNP); Oberflächen modifizierte Farbstoff-Nanopartikel (OM-FNP); oder Supermoleküle. Alle diese Übertragungssysteme zeichnen sich dadurch aus, dass ein Molekül, in der Regel aber mehrere Moleküle einer LSK (chemisch oder physikalisch) an ein Nanopartikel (z. B. eines Farbstoffs, eines Metalles oder eines Halbleiters) oder im Fall eines Supermoleküls direkt oder über ein Gerüstteil kovalent an ein oder mehrere Akzeptor-Moleküle gebunden ist/sind. Dies führt im erfindungsgemäß bevorzugten Fall dazu, dass ein Akzeptor-Molekül ein oder auch mehrere Lichtschutz-Moleküle binden kann. Aber auch der umgekehrte Fall ist möglich, dass ein Lichtschutz-Molekül ein oder auch mehrere Akzeptor-Moleküle binden kann. Da im allgemeinen aber ein Akzeptor-Molekül mehrere angeregte Lichtschutz-Moleküle desaktivieren kann, ist die Kombination ein Akzeptor-Molekül/mehrere Lichtschutz-Moleküle erfindungsgemäß eindeutig bevorzugt.

[0008] Im Fall der Supermoleküle (Erklärung des Begriffs siehe Abschnitt "Definitionen" weiter unten) sind die vorhandenen Bindungen grundsätzlich kovalente Bindungen.

[0009] Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "Oberflächen modifiziert" bedeutet also, dass die Akzeptor-Partikel bzw. -Moleküle in Sonnenschutz- und Hautpflegemitteln in an LSKn gebundener Form vorliegen und mit letzterer das Energie-/Elektron-Übertragungssystem bilden, wobei die Bindung eine chemische oder eine physikalische Bindung, also eine kovalente Bindung, eine ionische Wechselwirkung, eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, von der Waals-Kräfte oder aber Wasserstoffdrücken-Bindungen sowie alle Kombinationen dieser Wechselwirkungen/Bindungen sein kann. Lediglich in Supermolekülen ist die Bindung ausschließlich kovalent. Auch für die übrigen Akzeptoren sind kovalente Bindungen an die LSK bevorzugt.

## Definitionen

[0010] Elektron-Akzeptoren sind Teilchen (Atom-Cluster, Nanopartikel, Moleküle), die in der Lage sind, ein Elektron aus dem angeregten Zustand der LSK auf zu nehmen und dieses (dann als Donor) unter Vermeidung photochemischer Prozesse, die zu schädigenden Produkten führen, wieder an die LSK abzugeben, wobei der Akzeptor danach selbst wieder im ursprünglichen Zustand vorliegt.

[0011] Energie-Akzeptoren sind Teilchen (Atom-Cluster,

Nanopartikel, Moleküle), die in der Lage sind, Energie von der LSK auf zu nehmen und diese unter Vermeidung photochemischer Prozesse rasch in Wärme umzuwandeln.

[0012] Energie- bzw. Elektron-Übertragungssysteme bezeichnen die Verknüpfung von einem Energie-/Elektron-Akzeptor mit einem bzw. mehreren Molekülen einer LSK, wobei die Verknüpfung eine physikalische oder auch chemische Bindung sein kann. Diese Übertragungssysteme sind die Voraussetzung dafür, dass die LSK im Sonnenschutzmittel stabilisiert wird, da die LSK ihre Anregungsenergie/ihre Elektron im S<sub>1</sub>-Zustand (nach Aufnahme der Sonnenenergie) an den Akzeptor abgibt, ohne photochemische Reaktionen auszulösen. Beispiele für Energie- bzw. Elektron-Übertragungssysteme im Sinn der vorliegenden Erfindung sind die oben genannten Oberflächen modifizierten Halbleiter- und Farbstoff-Nanopartikel, die MPC-, die MPAC- und die Supermoleküle.

[0013] Lichtschutz-Komponente (LSK) ist ein Molekül (ein Lichtschutz-Molekül), wie es in kommerziell erhältlichen Sonnenschutzmitteln enthalten ist, um die UV-A- und B-Strahlung der Sonne heraus zu filtern und somit die Haut vor dieser Strahlung zu schützen. Erfindungsgemäß sei der Begriff der LSK definiert als jede Art von chemischer Verbindung, die die UV-A- und/oder UV-B-Strahlung des Sonnenlichts absorbiert und auf diese Weise die der Sonne ausgesetzte menschliche Haut vor diesen Strahlungen schützt. Übliche LSKn sind Zimtsäureester, insbesondere 3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäure-2-ethylhexylester (vertrieben als Eusolex® 2292 durch die Firma Merck, Darmstadt). Ein weiteres für die Absorption der UV-A- und B-Strahlung und daher als LSK geeignetes Molekül ist Octyltriazon (vertrieben als Uvinul® T150 von BASF, Ludwigshafen), chemisch bezeichnet als 2,4,6-Trianilino-p-(carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin. Weitere LSKn sind unter dem Begriff "Chemische Sonnenschutzfilter" in Lit. 7 zusammengestellt.

[0014] Nanopartikel (NP) sind dadurch gekennzeichnet, dass ihr Durchmesser im Bereich von einigen Nanometern bis etwa 100 nm liegt. Bevorzugter Weise liegt der Durchmesser der NP bei maximal 20 nm. Besonders bevorzugter Weise liegt der Durchmesser der NP bei maximal 10 nm. NP bestehen beispielsweise aus organischen Molekülen (z. B. Farbstoff-Molekülen), aus Metallatomen eines Elements (z. B. Gold) oder auch mehrerer Elemente (z. B. Legierungsschluster) sowie aus den Bestandteilen anorganischer Halbleiter (z. B. TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> u. a.). Weiterhin sei verwiesen auf Lit. 11 und 12 als weiterführende Literatur zu NPs.

[0015] Als Supermoleküle werden erfindungsgemäß alle Moleküle bezeichnet, bei denen ein Energie- oder Elektron-Akzeptor als Kern mit einer Hülle von kovalent daran geknüpften Molekülen der LSK versehen ist. Ein Beispiel für den Kern ist ein Porphyrin-Gerüst. Alternativ umfasst der Begriff des Supermoleküls auch eine Verbindung, bei der ein inertes Gerüstmolekül (z. B. Glukose, Gallensäure, Cyclodextrine, Derivate von Adamantan, lineare Oligomere mit z. B. -OH oder -NH<sub>2</sub> als Seitengruppen) sowohl ein Akzeptor-Molekül bzw. -Partikel (oder auch mehrere) als auch ein Molekül bzw. mehrere Moleküle einer LSK gebunden enthält, die Lichtschutz-Moleküle also nicht direkt, sondern über das Gerüstmolekül (kovalent) an das Akzeptor-Molekül bzw. -Partikel gebunden sind.

[0016] Im Nachfolgenden werden die Begriffe "Lichtschutzmittel" und "Sonnenschutzmittel" synonym verwendet. Entsprechendes gilt für die Begriffe "Lichtschutz-Komponente" und "Sonnenschutz-Komponente" und auch für die Begriffe "Übertragung" und "Transfer".

[0017] Was aber bewirkt die räumliche Nähe von Lichtschutz-Molekül (LSM) und Energie- bzw. Elektron-Akzep-

tor? Letztendlich kommt es erfindungsgemäß darauf an, dass die Lichtenergie, die die LSK im Sonnenschutzmittel aufnimmt, nicht zur Radikalbildung oder sonstigen photochemischen Reaktionen führt. Das Ziel besteht also darin,

5 durch Verkleinerung des Abstands zwischen LSM und Akzeptor-Molekül auf max. 10 nm die Lebensdauer/Halbwertzeit des elektronisch angeregten Zustands der LSK zu verkürzen. Außerdem sollte das Akzeptor-Molekül eine nur sehr kurze Lebensdauer im angeregten Zustand aufweisen. 10 Wenn beide Bedingungen erfüllt sind, ist die durchschnittliche Zeitdauer, die z. B. molekularer Sauerstoff braucht, um an eines der angeregten Moleküle/Partikel heran zu diffundieren, größer als der Zeitbedarf, der für das angeregte Molekül/Partikel nötig ist, um wieder in seinen Grundzustand 15 zurück zu fallen. Dies lässt sich einerseits dadurch erreichen, dass das elektronisch angeregte LSM Energie an einen Energie-Akzeptor abgibt, es lässt sich andererseits aber auch dadurch erreichen, dass das elektronisch angeregte LSM ein Elektron an einen Elektron-Akzeptor abgibt. Die Emission 20 von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz durch die LSK ist für den Transfer (von Energie/Elektronen) keine Voraussetzung. Der Energie-/Elektron-Transfer findet also unabhängig davon statt, ob die LSK fluoresziert oder phosphoresziert oder keines von beiden tut. Von Bedeutung ist jedoch, 25 dass der Energie-Akzeptor die aufgenommene Energie unter Vermeidung photochemischer Reaktionen rasch in Wärme umwandelt bzw. dass der Elektron-Akzeptor das aufgenommene Elektron unter Vermeidung photochemischer Reaktionen (die zu schädlichen Produkten führen, z. B. Radikalbildung) rasch an den Grundzustand der LSK zurück gibt und damit selbst in den Ausgangszustand zurück kehrt.

[0018] Wie bereits oben erwähnt, ist die Verwendung von TiO<sub>2</sub> zusammen mit LSKn in Sonnenschutzmitteln bereits im Stand der Technik beschrieben worden. Die erfindungsgemäßige Verwendung von TiO<sub>2</sub> (aber auch von anderen

35 Halbleiter- und Metall- oder Farbstoff-Nanopartikeln sowie Supermolekülen) beruht im Unterschied zum Stand der Technik darauf, dass die LSMe z. B. mittels funktioneller Gruppen für eine "Anheftung" an die Akzeptor-Partikel 40 bzw. die Akzeptor-Moleküle ausgerüstet werden. "Anheftung" ist wiederum als chemische oder physikalische Bindung zu verstehen (siehe vorhergehender und insbesondere letzter Absatz vor dem Abschnitt "Definitionen"). Folge der "Anheftung" ist ein deutlich verringelter Abstand zwischen 45 LSM und Akzeptor-Partikel, der erfindungsgemäß den kritischen Wert von etwa 10 nm nicht überschreiten darf. Vorzugsweise liegt der Abstand bei bis zu 5 nm oder auch nur bei bis zu 3 nm. Besonders bevorzugte Werte für diesen Abstand sind 0,5 bis 1 nm, 1 bis 1,5 nm, 1,5 bis 2 nm, 2 bis 50 2,5 nm und 2,5 bis 3 nm.

[0019] Wie an Hand der Beschreibung weiter unten noch verständlicher werden wird, kann im Fall von kovalenten Bindungen die Größe des Abstands dadurch beeinflusst werden, dass der Abstandshalter oder Linker, mittels dessen die 55 kovalente Bindung der LSK an die Nanopartikel erfolgt, modifiziert wird. Beispielhafte Linker für MPC- und MPAC-Moleküle sind Thiol-Reste, die verschiedene Längen aufweisen (siehe Lit. 6, Schema 1).

[0020] Eine beispielhafte und bevorzugte Ausgestaltung 60 für die Anheftung von Zimtsäureestern an TiO<sub>2</sub> und andere Halbleiter-Nanopartikel besteht darin, dass der Ester zusätzlich mit Carboxyl-Gruppen versehen wird, mittels derer er mit TiO<sub>2</sub> bzw. den anderen Halbleiter-Nanopartikeln ionisch wechselwirkt. Andere erfindungsgemäß geeignete Halbleiter-Nanopartikel sind SnO<sub>2</sub>- und ZnO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die entsprechend an den Ester "geheftet" werden können.

[0021] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden für die Energie-

bzw. Elektron-Übertragung MPC- und MPAC-Moleküle, beispielsweise Oberflächen modifizierte, das heisst mit einer Monoschicht LSK geschützte Gold- oder andere Metall-Nanopartikel verwendet. Die Beschichtung erfolgt mittels so genannter Reaktiv-Gruppen ("self assembly"), z. B. mittels Thiolen, insbesondere den in Lit. 6., speziell den dort in Schema 1 gezeigten Thiolen. Andere Reaktiv-Gruppen sind Disulfide.

[0022] Erfundungsgemäß geeignete Cluster-Moleküle (die eigentlich Atom- bzw. Legierungscluster sind) haben einen metallischen Kern (metallic core), wobei das Metall insbesondere ein Metall der Gruppen Ib und VIII des PSE (CAS-Version) sowie Titan sein kann. Die Edelmetalle sind als "metallic core" besonders geeignet. Bevorzugte metallische Kerne sind die Edelmetalle Au, Ag, Cu, Pt und Pd. Beispiele für den metallischen Kern der MPAC-Moleküle sind Legierungen, insbesondere Legierungen der Metalle der Gruppen Ib und VIII des PSE (CAS-Version), wobei die Legierungen von Edelmetallen besonders geeignet sind. Bevorzugte metallische Kerne der MPAC-Moleküle sind die edelmetallischen Legierungen Au/Ag, Au/Cu, Au/Ag/Cu, Au/Pt, Au/Pd und Au/Ag/Cu/Pd.

[0023] Die Verwendung der LSK/Akzeptor-Systeme als NP ist ganz besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Zunächst ermöglicht die Form/Größe von Nanopartikeln, dass die Gesamtmasse an Farbstoff-, Halbleiter- und Metall-Partikeln möglichst gering gehalten werden kann. Weiterhin erlaubt es die Verwendung der Nanopartikel auf Grund ihrer hoch dispersen Verteilung, mit einer sehr geringen Menge an z. B. Edelmetall (wie Gold oder Platin) auszukommen.

#### Energie-Übertragung und Energie-Akzeptoren

[0024] Energie-Übertragung tritt in Konkurrenz zu allen Prozessen der Desaktivierung und verkürzt die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes (Lit. 1 bis 5). Als Energie-Akzeptor eignet sich jedes Molekül, dessen Absorptionsmaximum 20 bis 50 nm längerwellig ist als das Absorptionsmaximum (AM) des primär angeregten Moleküls, also als das AM der Lichtschutz-Komponente.

[0025] Wie weiter oben schon erwähnt worden ist, ist ein deutlich verringelter Abstand zwischen LSM und Akzeptor-Partikel, der erfundungsgemäß den kritischen Wert von etwa 10 nm nicht überschreiten darf, wichtig für das Vermeiden der Bildung schädigender Photoprodukte. Vorzugsweise liegt der Abstand im Fall der Energie-Übertragung bei bis zu 5 nm oder auch nur bei bis zu 3 nm. Je besser die Überlappung der Fluoreszenz-Bande der LSK und der Absorptionsbande des Energie-Akzeptors ist, umso größer darf der Abstand beider Moleküle/Partikel voneinander sein. Eine Emission von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz durch die angeregte LSK ist jedoch keine Voraussetzung für die Wirkung des Energie-Akzeptors.

[0026] Dieser verringerte Abstand der Moleküle/Partikel wird mit der Bindung zwischen LSK und Energie-Akzeptor erzielt, wobei die Bindung eine chemische oder eine physikalische Bindung, also eine kovalente Bindung, eine ionische Wechselwirkung, eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, von der Waals-Kräfte oder aber Wasserstoffbrücken-Bindungen sowie alle Kombinationen dieser Wechselwirkungen/Bindungen sein kann. Kovalente Bindungen des Akzeptors an die LSK sind bevorzugt.

[0027] Eine LSK habe beispielsweise ein Absorptionsmaximum bei 320 nm, ein Fluoreszenz-Maximum bei 360 nm und ein Phosphoreszenz-Maximum bei 450 nm. Ein erfundungsgemäß besonders geeigneter Energie-Akzeptor wäre dann ein Molekül/Partikel, das ein Absorptionsband (kein

Maximum im engen Sinn) hat, wie es beispielhaft in Fig. 1 dargestellt ist. Mit anderen Worten, der Akzeptor sollte im Bereich von etwa 350 bis 450/500 nm eine gute Absorption aufweisen. Diese Bedingungen erfüllen die eingangs erwähnten MPC- und MPAC-Moleküle, insbesondere Gold-NP.

[0028] Beispiele für Energie-Akzeptoren mit einer nur sehr kurzen Lebensdauer im angeregten Zustand sind nicht-fluoreszierende Verbindungen mit einer Absorptionsbande

10 im nahen UV- und blauen Bereich des Lichts. Dazu zählen Verbindungen der folgenden Farbstoff-Klassen: Azofarbstoffe, Carotinoide, Chinoide Farbstoffe, Chinolin-Derivate, Cumarin-Farbstoffe (teilweise), Fluorescein und Derivate, Indigoide Farbstoffe, Pyren-Derivate, Triarylmethan-Farbstoffe, Xanthen-Farbstoffe; Porphyrine oder Porphyrin-Derivate, Phthalocyanine, Anthrachinone, Anthrachinon-Derivate oder Gemische mehrerer dieser Farbstoffe.

[0029] In einer Information der U.S. Food and Drug Administration (FDA) vom November 2000 (aus dem Internet)

20 "Summary of Color Additives Listed for Use in the United States in Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices" findet man als Part 74, Subpart C, zahlreiche Farbstoffe mit Code Namen aufgelistet, z. B. D&C Orange No. 4 (ein Azofarbstoff); die chemischen Strukturen sind aufgelistet in der

25 Monographie CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary, 4. Auflage, 1991 bzw. 7. Auflage, 1997 (CTFA = The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association).

#### Elektron-Übertragung und Elektron-Akzeptoren und -Donoren

[0030] Alternativ zur Energie-Übertragung kann aus dem angeregten Zustand des primär angeregten Moleküls (der LSK, also z. B. des Zimtsäureesters) ein Elektron auf einen geeigneten Elektron-Akzeptor übertragen werden (Elektron-Transfer). Ein Molekül oder Molekülcluster ist als Elektron-Akzeptor geeignet, wenn es ein leeres oder nur halb besetztes Elektronen-Orbital aufweist, das das Elektron aus dem angeregten Zustand der LSK aufnehmen kann.

30 Dazu muss die Energie des Orbitals (auf der physikalischen Skala mit der Energie 0 für ein Elektron im Vakuum) negativer sein als die Energie des Orbitals des Anregungszustandes der LSK. Für die angestrebte Wirkung ist es erforderlich, dass von dem Elektron-Akzeptor ein Elektron innerhalb kürzester Zeit in das nur halb gefüllte Grundzustandsorbital der LSK zurück übertragen wird, um schädliche Folgereaktionen zu unterdrücken (der Elektron-Akzeptor fungiert also gleichzeitig als Elektron-Donor). Ein Elektron-Akzeptor/Donor ist dann als für die Erfindung geeignet zu

35 betrachten, wenn (i) das Orbital ( $S_1$ ), das das Elektron aus dem angeregten  $S_1$ -Zustand des LSMs aufnehmen soll, energetisch tiefer liegt als das  $S_1$ -Orbital des LSMs, und (ii) das  $S_0$ -Orbital des Akzeptors, das das Elektron an das LSM abgibt, eine höhere Energie hat als das Grundzustandsorbital ( $S_0$ ) des LSMs. Es ist aber durchaus auch möglich, dass das von der LSK zunächst auf einen Akzeptor übertragene Elektron von diesem aus direkt in das Grundzustandsorbital des LSM zurückkehrt. Dann ist Voraussetzung für einen Elektron-Akzeptor-/Donor im Sinn der vorliegenden Erfindung,

40 dass dessen  $S_1$ -Orbital energetisch (möglichst in der Mitte) zwischen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand der LSK liegt. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, und außerdem auch der kritische Abstand von 3 nm zwischen LSM und Akzeptor eingehalten bzw. unterschritten ist, ist die Halbwertzeit des angeregten Zustands/Radikals klein, da die Elektron-Übertragungen von LSK auf den Akzeptor bzw. von  $S_1$  des Akzeptors nach  $S_0$  des Akzeptors (alternativ: des LSMs) sehr schnell erfolgen.

[0031] Auch im Fall der Elektron-Übertragung ist ein

deutlich verringelter Abstand zwischen LSM und Akzeptor, der erfahrungsgemäß den kritischen Wert von etwa 10 nm nicht überschreiten darf, wichtig für das Vermeiden schädigender Photoprodukte. Da es sich bei der Elektron-Übertragung aber im Gegensatz zur Energie-Übertragung um einen Körpikel-Transfer handelt, liegt der Abstand zwischen LSM und dem Elektron-Akzeptor vorzugsweise bei maximal 3 nm, wobei besonders bevorzugte Abstände bei bis zu 2 oder nur bis etwa 1 nm liegen. Wenn der kritische Abstand zwischen LSM und Elektron-Akzeptor/-Donor größer als 3 nm ist, können die Elektronen nicht mehr von dem einen auf das andere Molekül übertragen werden, was schließlich auch nicht mehr zu einer Stabilisierung der Lichtschutz-Komponenten führt.

[0032] Auch für die "Anheftung" des Elektron-Akzeptors/-Donors an die LSK kommen alle Typen einer bindenden Wechselwirkung in Betracht: chemische und physikalische Bindungen, also kovalente Bindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, von der Waals-Kräfte und Wasserstoffbrücken-Bindungen, sowie alle Kombinationen dieser Wechselwirkungen.

[0033] Als Elektron-Akzeptoren bieten sich Halbleiter-Nanopartikel an. Dabei fungiert das Leitungsband des Halbleiters als Elektron-Akzeptor und sein Valenzband, von dem aus ein Elektron in den Grundzustand der LSK zurück fällt, als Donor. Fast gleichzeitig mit dieser Elektron-Übertragung von Valenzband nach LSK erfolgt ein Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband des Halbleiters in dessen Valenzband. Alternativ dazu kann die Elektron-Übertragung auch direkt vom Leitungsband in den Grundzustand der LSK erfolgen. Wesentlich für das Funktionieren der Elektron-Übertragung ist, dass Grund- und Anregungszustand der LSK energetisch an die Lage von Valenz- und Leitungsband des Halbleiters angepasst sind (oder auch umgekehrt).

[0034] Beispiele für Elektron-Akzeptoren sind neben dem schon erwähnten  $TiO_2$  auch  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$  als Halbleiter sowie als Elektron-Akzeptoren in Supermolekülen chinoide Verbindungen, die im wesentlichen die Akzeptor-Qualitäten, nicht aber die Toxizität des später als Modellsystem genannten Di-octadecyl-4,4'-bipyridiniumperchlorats aufweisen. Als Elektron-Akzeptoren eignen sich alle Moleküle, die ein positiveres Reduktionspotential auf der elektrochemischen Skala haben als die LSK. Daher muss der Elektron-Akzeptor an die LSK angepasst werden (umfangreiches Tabellenwerk mit Reduktionspotentialen in Lit. 8 und 17). MPC-/MPAC-Moleküle können sowohl als Energie- wie auch Elektron-Akzeptoren fungieren, doch hat die Energie-Übertragung einen größeren kritischen Abstand und ist daher effizienter als die Elektron-Übertragung.

#### Herstellung der Energie-/Elektron-Akzeptoren

[0035] Geeignete Energie-/Elektron-Akzeptoren wie die MPC-/MPAC-Moleküle lassen sich am besten herstellen, wie es in Lit. 6 sowie 9 bis 12 beschrieben worden ist. Dabei erfolgt die Beschichtung des Metalls (core) mit einer Monoschicht der LSK, also z. B. des (3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäure-2-esters, dessen Ethyl-hexyl-Rest ersetzt wurde z. B. durch eine kurze Kohlenwasserstoffkette mit wenigstens einer Thiol-Gruppe. Genauso gut kann die "Anheftung" der LSK an das core-Metall mittels Disulfiden erfolgen (siehe Lit. 9). Eine neuere Technik geht von Dendrimeren aus, die die gebildeten Nanopartikel umschließen (Lit. 10). Dafür müssen passende LSK-Dendrimere nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt werden (siehe Lit. 18 und 19).

[0036] Die Herstellung der Supermoleküle bestehend aus LSK und Akzeptor-Molekül sowie, falls erforderlich, einem

Gerüstteil erfolgt in Analogie zur Synthese zahlreicher Supermoleküle, die zur Erforschung des Elektron-Transfers (Energie-Abhängigkeit, Abstandsabhängigkeit) verwendet wurden (siehe Lit. 13-16). Die einzelnen Komponenten

- 5 werden in unterschiedlicher Weise verknüpft, z. B. durch Amid- oder Ester-Bindungen, ferner werden im Fall konjugierter Systeme Doppelbindungen zwischen den Komponenten gebildet, es sind auch Ether-Bindungen und Thioether-Bindungen zu verwenden. Das Gerüstteil sollte bekannte Reaktiv-Gruppen zur Verfügung stellen, z. B. -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH. Beispiele für Gerüstteile sind Glucose, Gallensäure, Cyclodextrine, Glyzerin, Adamantan-Derivate, ferner oligomere Methacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polyallylamin, an deren funktionelle Gruppen mit bekannten Methoden sowohl LSK als auch Akzeptoren gebunden werden können. Alternativ lassen sich LSK und Akzeptor mit polymerisier- bzw. polykondensierbaren Gruppen ausrüsten und in geeignetem Verhältnis zu Oligomeren polymerisieren bzw. polykondensieren.
- 10 [0037] Der Fortschritt dieser neuartigen Systeme gegenüber heutigen kosmetischen Präparaten mit Nanopartikeln, die z. B. aus Gründen des Glanzes zugesetzt werden, besteht in der gezielten Anheftung an und damit einer besonders starken Wechselwirkung der LSK mit dem Akzeptor (Partikel oder Molekül).
- 15 [0038] Das Konzept, Lichtschutz- und Hautpflegemittel durch Energie- oder Elektron-Transfer zu stabilisieren sowie die Bildung schädigender Photoprodukte zu vermindern, ist die wesentliche Voraussetzung der vorliegenden Erfindung.
- 20 Die Grundlagen der Energie- und der Elektron-Übertragung wurden in Systemen monomolekularen Schichten umfassend untersucht (Literaturstelle 3). Die neuen, auf Energie-Übertragung oder Elektron-Transfer basierenden Lichtschutz- und Hautpflegemittel bedeuten auf Grund ihrer erhöhten Lichtstabilität und verminderten Bildung von schädigenden Photoprodukten eine erhebliche Verbesserung gegenüber den herkömmlichen Lichtschutz- und Hautpflegemitteln, wodurch z. B. der Zusatz von Antioxidantien verhindert werden kann.
- 25 [0039] Ein wegen seiner auf Organismen schädlichen Nebenwirkungen hier nur als Modell verwendeter Elektron-Akzeptor, der die Lichtstabilität einer typischen LSK erhöht, ist Di-octadecyl-4,4'-bipyridiniumperchlorat. Die energetischen Verhältnisse im Di-octadecyl-4,4'-bipyridiniumperchlorat sind allerdings nicht optimal, so dass das Elektron auch nicht optimal in den Grundzustand der LSK zurück übertragen wird. Daher war in diesem Modellsystem keine optimale Stabilisierung der LSK zu erwarten. Vielmehr diente dieses System zum Nachweis, dass Elektron-Transfer-Prozesse zu einer Stabilisierung der LSK führen.
- 30 [0040] Fig. 1 zeigt das Absorptionsspektrum einer Monoschicht von Gold-Nanopartikeln, beschichtet mit Octylthiol, auf Glas.
- 35 [0041] Fig. 2 beschreibt die Isothermen eines Monofilms von Eusolex® 2292 (siehe Beispiel 1) auf Wasser.
- 40 [0042] Fig. 3 zeigt die Isothermen des Mischfilms Eusolex® 2292 : Octadecylmalonsäure (OMA) = 1 : 2 auf Wasser (siehe Beispiel 2).
- 45 [0043] Fig. 4 zeigt die Absorptionsspektren von System A (siehe Beispiele 2 und 3) nach verschiedenen Bestrahlungszeiten.
- 50 [0044] Fig. 5 stellt die Absorptionsspektren von System B (siehe Beispiele 2 und 3) nach verschiedenen Bestrahlungszeiten dar.
- 55 [0045] Fig. 6 stellt die Auswertung der in Fig. 4 (Quadrat) und 5 (Kreise) gezeigten Absorptionsspektren bei der Wellenlänge 310 nm dar.
- 60 [0046] Fig. 7 zeigt die Absorptionsspektren von System C

nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (siehe Beispiele 2 und 4).

[0047] Fig. 8 zeigt die Absorptionsspektren von System D nach verschiedenen Bestrahlungszeiten (siehe Beispiele 2 und 4).

[0048] Fig. 9 stellt die Auswertung der in Fig. 7 (Quadrat) und 8 (Kreise) gezeigten Absorptionsspektren bei der Wellenlänge 310 nm dar.

[0049] Die nachfolgenden Beispiele zeigen, dass die Lichtstabilität einer typischen Lichtschutz-Komponente durch die Anwesenheit von MPC- bzw. MPAC-Molekülen in einem Abstand von ca. 3 nm erhöht wird. Damit verbunden ist zwangsläufig auch eine Verminderung der Bildung schädigender Photoprodukte.

### Beispiele

[0050] Die Erhöhung der Lichtstabilität eines Zimtsäureesters als Prototyp einer LSK wurde in Systemen monomolekularer Schichten als Modell nachgewiesen. Solche Strukturen ermöglichen in einfacher Weise, Moleküle in Ebenen mit definiertem Abstand anzuordnen.

#### Beispiel 1

##### Bildung monomolekularer Filme

[0051] Als Modellsubstanz wurde der von der Fa. Merck, Darmstadt unter der Bezeichnung Eusolex® 2292 (3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäure-2-ethylhexylester, Abkürzung EU) kommerziell erhältliche Ester verwendet. Dieses Produkt bildet nach Spreitung einer  $10^{-3}$  M Lösung in Chloroform monomolekulare Filme auf Wasser, die durch Messung von Schub/Fläche ( $\pi/A$ )- und Grenzflächenpotential/Fläche ( $\Delta V/A$ )-Isothermen bei Raumtemperatur charakterisiert wurden (Fig. 2).

[0052] Ferner wurden aus Gründen der Filmübertragung auf feste Träger Mischfilme von EU und Octadecylmalonsäure (OMA), molares Verhältnis EU : OMA = 1 : 2, durch Spreitung einer gemischten Lösung der Komponenten auf Wasser gebildet und in gleicher Weise charakterisiert (Fig. 3). Der Verlauf der  $\pi/A$ -Isothermen deutet auf Bildung stabiler Monofilme auf Wasser bis zu einem Schub von  $\pi = 15$  mN/m (EU) bzw. 30 mN/m (EU : OMA = 1 : 2) hin. Im Brewsterwinkel-Mikroskop erscheinen die Monofilme von EU und EU : OMA = 1 : 2 homogen, bis bei der Kompression der nahezu horizontale Abschnitt erreicht wird. Danach bilden sich kleine, runde, hellere Domänen, was auf einen Kollaps des Films hindeutet. Mit diesen Ergebnissen sind die Voraussetzungen für den Aufbau der Modellsysteme gegeben.

#### Beispiel 2

##### Übertragung der Monofilme auf Glasplatten, Aufbau der Modellsysteme

[0053] Eine Übertragung der Monofilme von der Wasseroberfläche auf Glasplatten wurde durch senkrechtes Tauchen der Platten durch den Film bei konstantem Schub angestrebt (Langmuir-Blodgett-Technik). Die Übertragung wird durch Registrierung der Flächenabnahme des Films auf der Wasseroberfläche während des Tauchvorgangs verfolgt. Die Monofilme von EU ließen sich bei einem Schub von  $\pi = 20$  mN/m nicht direkt auf Glasplatten übertragen. Auch eine Hydrophobierung der Glasplatten durch Übertragung eines Monofilms von Eicosylamin (EA) bei einem Schub von  $\pi = 40$  mN/m vor dem Eintauchen der Platte durch den Mono-

film von EU blieb erfolglos. Dagegen konnten gemischte Monofilme der molaren Zusammensetzung EU : OMA = 1 : 2 sowohl bei einem Schub von  $\pi = 20$  mN/m als auch von  $\pi = 10$  mN/m übertragen werden. Eine Übertragung erfolgte jeweils beim Ein- und Austauchen. Zwischen den Tauchvorgängen kann der Monofilm von der Wasseroberfläche entfernt und durch einen anderen ersetzt werden. Diese Tauchvorgänge werden nachfolgend durch die Pfeile in der Beschreibung der aufgebauten Systeme gekennzeichnet: ↓ bedeutet eine Übertragung beim Eintauchen der Glasplatte durch den Film, ↑ entsprechend beim Austauchen; im Fall ↓↑ wird eine Schicht sowohl beim Eintauchen als auch beim Austauchen übertragen. Es werden auf diese Weise also Doppelschichten gebildet. In Kurzschrift wird das System in folgender Weise bezeichnet:

System A: Glas, ↑EA 40, ↓EU : OMA 1 : 2 10

[0054] Dies bedeutet, dass die anfangs in Wasser eingetauchte Glasplatte zunächst beim Austauchen mit einer Monoschicht von Eicosylamin (EA) bei einem Schub von 40 mN/m beschichtet wird. Danach wird der Monofilm von EA entfernt, es wird ein gemischter Film von Eusolex® 2292 und OMA im molaren Verhältnis 1 : 2 gebildet und sowohl beim Eintauchen der Glasplatte als auch beim folgenden Austauchen bei einem Schub von 10 mN/m auf die Glasplatte übertragen. Danach ist System A vollständig aufgebaut.

[0055] Als Energie-Akzeptor für die Modellsubstanz wurden Gold-Nanopartikel (abgekürzt Au) verwendet, die durch Reaktion mit Octylthiol nach der in Lit. 6 beschriebenen Methode beschichtet waren. Diese bilden ebenfalls Monofilme auf Wasser, die bei einem Schub von  $\pi = 10$  mN/m nur beim Eintauchen auf hydrophobe Glasplatten übertragen werden. Beim Austauchen erfolgt keine Übertragung. Zur Charakterisierung der Energie-Übertragung nach Anregung von EU auf Au wurden Schichtsysteme der folgenden Sequenz konstruiert:

System B: Glas, ↑EA 40, ↓Au 10, ↑-, ↓↑EU : OMA 1 : 2 10

[0056] Im System B sind die Gold-Nanopartikel vom Zimtsäureester durch die Schicht von Octylresten auf dem Gold und die langen Kohlenwasserstoff-Ketten von OMA und den Substituenten von EU getrennt. Der Abstand beträgt ca. 3 nm.

[0057] Für den Aufbau von Modellsystemen zum Elektron-Transfer wurde der Elektron-Akzeptor Dioctadecyl-4,4'-bipyridiniumperchlorat (S135) verwendet. Das Dimethyl-Derivat ist als Paraquat aufgrund der Blockade von Elektron-Transfer-Prozessen in biologischen Systemen ein starkes Gift. Daher ist das Dioctadecyl-Derivat nur als Modell zu verstehen und nicht für die tatsächliche Anwendung in Sonnenschutzmitteln geeignet. Es wird hier in einer Mischschicht mit Stearinsäure (C<sub>18</sub>) im molaren Verhältnis 1 : 10 eingesetzt, da es sich als Akzeptor in Untersuchungen zum Elektron-Transfer vorzüglich bewährt hat (Literaturstelle 3). Die untersuchten Systeme sind:

System C: Glas, ↑EA 40, ↓EU : OMA 1 : 2 10, ↑C<sub>18</sub> 20

System D: Glas, ↑EA 40, ↓EU : OMA 1 : 2 10, ↑S135 : C<sub>18</sub> 1 : 10 20 In den Systemen C und D wurde jeweils nur eine Schicht von EU : OMA 1 : 2 übertragen und im Referenzsystem C mit einer Schicht von Stearinsäure (C<sub>18</sub>) beschichtet, im System D mit Akzeptor mit der Mischschicht S135 : C<sub>18</sub> 1 : 10. Daher befinden sich der Zimtsäureester (EU) und der Elektron-Akzeptor S135 an der selben Grenzfläche nur lateral statistisch gesehen maximal ca. 0,5 nm voneinander entfernt.

[0058] Die Absorptionsspektren dieser Systeme wurden in einer besonderen Apparatur gemessen (siehe Fig. 7-9). Dabei wird der Unterschied in Transmission  $\Delta T$  zwischen einer Referenz-Zone ohne die zu messende Schicht und ei-

ner Zone mit dieser Schicht bestimmt. Diese Größe  $\Delta T$  ist für kleine Werte proportional zur Absorption der Schicht.

## Beispiel 3

## Erhöhung der Lichtstabilität durch Energie-Übertragung

[0059] Fig. 4 zeigt Absorptionsspektren einer Glasplatte mit System A vor der Bestrahlung und nach Bestrahlung mit weißem Licht einer 200 W Hg-Lampe mit zunehmenden Bestrahlungszeiten: 5 Minuten, 15 Minuten und 30 Minuten. Die Absorption nimmt bei der Bestrahlung deutlich ab. Im Vergleich dazu sind in Fig. 5 entsprechende Absorptionsspektren einer Glasplatte mit System B gezeigt. Die Bestrahlungszeiten unter gleichen Bedingungen wie in Fig. 4 sind hier:  $t = 0; 5; 15$  und  $30$  Minuten. Der Vergleich von Fig. 4 und Fig. 5 zeigt unmittelbar, dass die Lichtstabilität von EU in Gegenwart der Schicht von Gold-Nanopartikeln im Abstand von ca. 3 nm deutlich erhöht ist.

## Beispiel 4

## Erhöhung der Lichtstabilität durch Elektron-Transfer-Prozesse

[0060] Fig. 7 (System C ohne Elektron-Akzeptor) und 8 (System D mit Elektron-Akzeptor) zeigen die Absorptionsspektren vor und nach 5, 15 und 30 Minuten Bestrahlung unter gleichen Bedingungen mit weißem Licht einer 200 Hg-Lampe. Die Abnahme der Absorption ist in System D gegenüber System C deutlich verringert, was auch die Auswertung in Fig. 9 (analog zu Fig. 6) klar zeigt.

[0061] Fig. 9 (hier wurden die Werte aus Fig. 8 durch Subtraktion des Wertes von  $\Delta T$  ( $S135 = 0.06$  bei 310 nm korrugiert) zeigt deutlich die Zunahme der Stabilität in Gegenwart der Akzeptor-Schicht. Die Stabilisierung ist zwar nicht so stark wie im Fall der Energie-Übertragung. Allerdings fehlt in System D der optimale Elektron-Donor, der das Elektron in den Grundzustand von EU zurück überträgt. Dennoch zeigt das Ergebnis, dass Elektron-Transfer-Prozesse geeignet sind, die Stabilität einer LSK zu erhöhen.

## Literatur

1. Förster, Ann. Phys. (Leipzig) 2, 55 (1948)
2. Kuhn, J. Chem. Phys. 53, 101 (1970)
3. Kuhn und Möbius, in *Investigations of Surfaces and Interfaces*, Vol. IXB, 2<sup>nd</sup> ed. (eds: Rossiter and Baetzold), John Wiley & Sons, Inc., New York, Seiten 375 ff (1993)
4. Barth et al. in *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 639 ff (1966)
5. Bücher et al., Mol. Cryst. 2, 199 (1967)
6. Templeton et al., Acc. Chem. Res. 33, 27–36 (2000)
7. Schauder, Schrader, Ippen, Göttinger Liste 1996, 4. Auflage, Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin 1996, S. 40 ff.
8. A. J. Bard, H. Lund (Herausgeber): *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. XI, XII und XTV, Marcel Dekker, New York 1978 (XI, XII) und 1980 (XIV)
9. Porter, Ji, Westcott, Graupe, Czernuszewicz, Halas, Lee, Langmuir 14, 7378–7386 (1998)
10. Crooks, Zhao, Sun, Chechik, Yeung, Acc. Chem. Res 34, 181–190 (2001)
11. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101, 1562–1572 (1997)
12. Härtl, Beck, Roth, Meyer, Hempelmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101, 1714–1717 (1997);
13. Wasielewski, Chem. Rev. 92, 435–461 (1992)
14. Verhoeven, Gust, Moore, Adv. Photochem. 16, 1 (1992)

15. Barbara, Meyer, Ratner, J. Phys. Chem. 100, 13148–13168 (1996)
16. Kaifer, Kaifer, *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH Weinheim 1999
17. CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry, CRC Press, Boca Raton 1976 ff.
18. Buhleier, Wehner, Vögtle, Synthesis 155–158 (1978)
19. Newkome, Moorefield, Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*; VCH, Weinheim 10 1996

## Patentansprüche

1. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel, enthaltend
  - (a) eine Lichtschutz-/Sonnenschutz-Komponente (LSK) und
  - (b) einen Energie- oder Elektron-Akzeptor, wobei der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) nicht mehr als 10 nm beträgt, wenn (b) ein Energie-Akzeptor ist, und wobei der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) nicht mehr als 3 nm beträgt, wenn (b) ein Elektron-Akzeptor ist.
2. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach Anspruch 1, wobei (b) ein Elektron-Akzeptor ist und der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) 0,5 bis 1 nm, 1 bis 1,5 nm, 1,5 bis 2 nm, 2 bis 2,5 nm oder 2,5 bis 3 nm beträgt.
3. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei (a) von einem Zimtsäureester, insbesondere von dem 3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäure-2-ethylhexylester oder einem anderen in Tabelle 2 von Lit. 7 als chemischer Sonnenschutzfilter bezeichneten Material abgeleitet ist, und wobei der Zimtsäureester bzw. der chemischen Sonnenschutzfilter ein mit einer Reaktivgruppe, insbesondere mit einem Thiol oder Disulfid, substituiertes Molekül ist.
4. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei (a) und (b) durch (eine) kovalente Bindung(en) miteinander verbunden sind.
5. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei (b) ein Metall-Nanopartikel, Halbleiter-Nanopartikel oder ein Farbstoff-Nanopartikel ist.
6. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach Anspruch 5, wobei der Halbleiter-Nanopartikel  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Sb_2O_3$  oder  $ZrO_2$  ist.
7. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach Anspruch 5, wobei die Farbstoff-Nanopartikel aus Molekülen eines Azofarbstoffs, eines Carotinoids, eines chinoiden Farbstoffs, eines Chinolin-Derivats, eines Cumarin-Farbstoffs, von Fluorescein oder eines seiner Derivate, eines indigoindol-Farbstoffs, ein Pyren-Derivat, eines Triarylmethan-Farbstoffs, ein Xanthen-Farbstoffs, Porphyrins oder eines Porphyrin-Derivats, eines Phthalocyanins, von Anthrachinon, eines Anthrachinon-Derivats oder aus Molekülen mehrerer dieser Farbstoffe zusammengesetzt sind.
8. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach Anspruch 5, wobei die Metall-Nanopartikel Au, Ag, Cu, Pt oder Pd bzw. die Legierung Au/Ag, Au/Cu, Au/Ag/Cu, Au/Pt, Au/Pd oder Au/Ag/Cu/Pd ist.
9. Sonnenschutz- und Hautpflegemittel nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das aus (a) und (b) bestehende Molekül ein Supermolekül ist, in dem mindestens ein LSK und mindestens ein Energie- bzw. Elektron-Akzeptor-Molekül direkt oder über ein Gerüstteil kovalent aneinander gebunden sind.

10. Verwendung (a) einer Lichtschutz-/Sonnenschutz-Komponente (LSK) und (b) eines Energie- oder Elektron-Akzeptors als gemeinsame Komponenten in Sonnenschutz- und Hautpflegemitteln, dadurch gekennzeichnet, dass der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) nicht mehr als 10 nm beträgt, wenn (b) ein Energie-Akzeptor ist, und wobei der räumliche Abstand zwischen (a) und (b) nicht mehr als 3 nm beträgt, wenn (b) ein Elektron-Akzeptor ist.

10

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

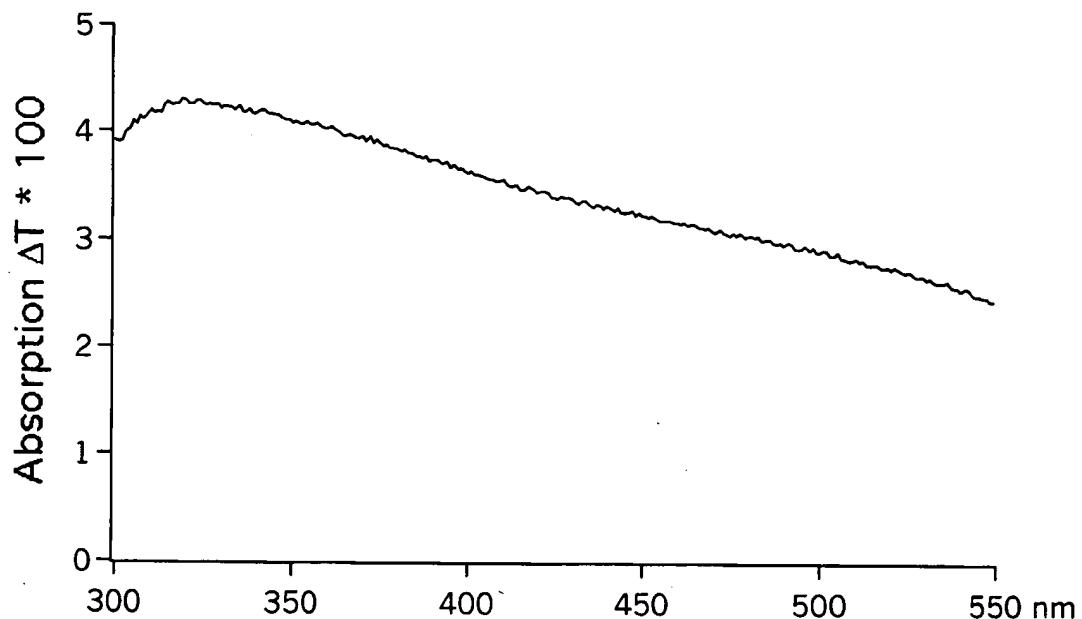


Fig. 1

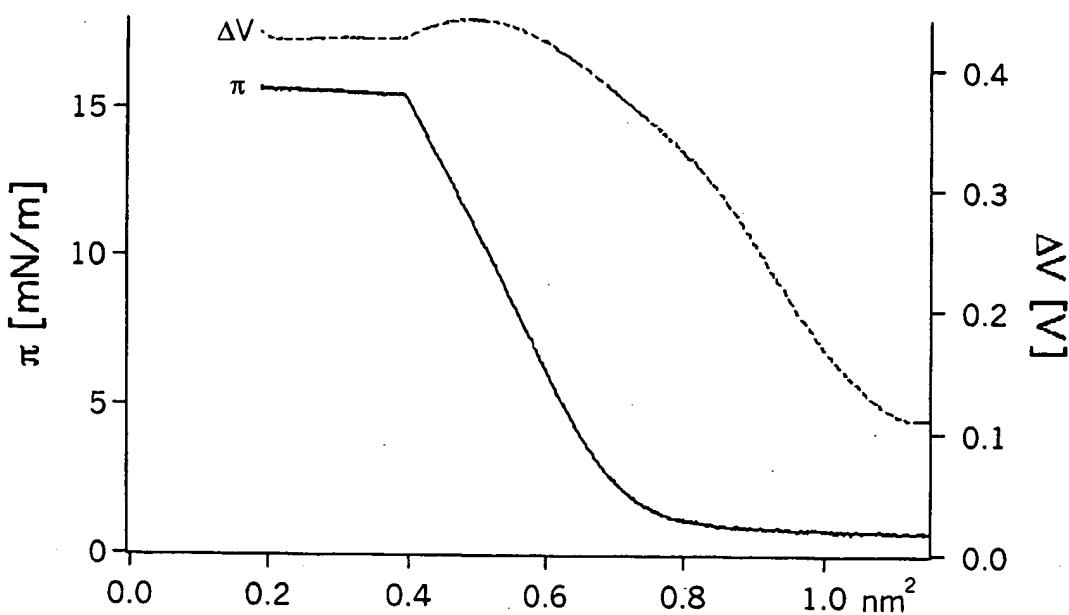


Fig. 2

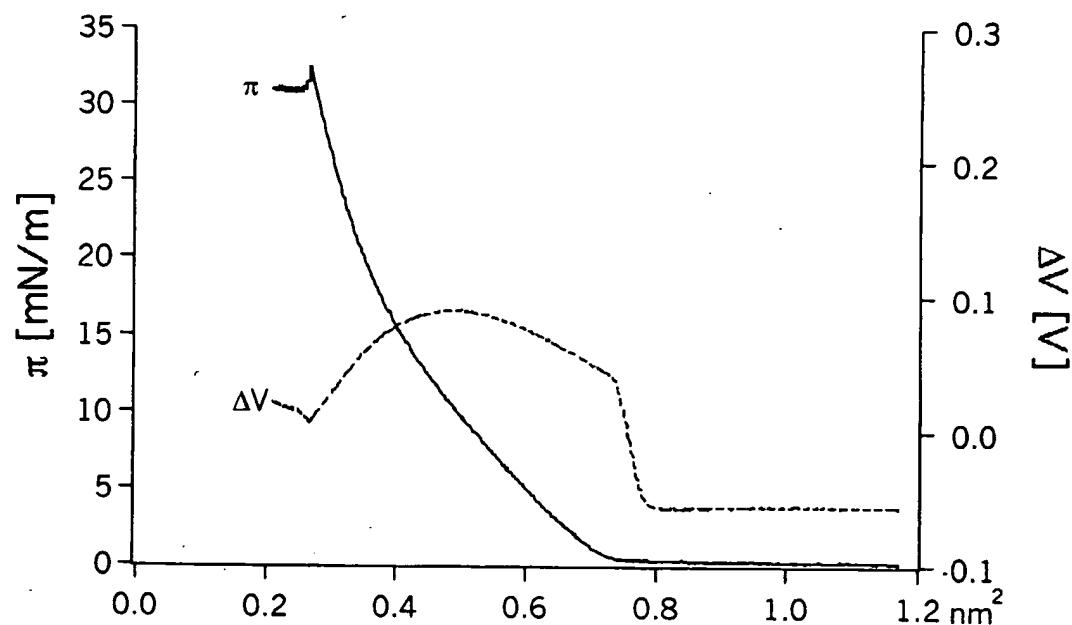


Fig. 3

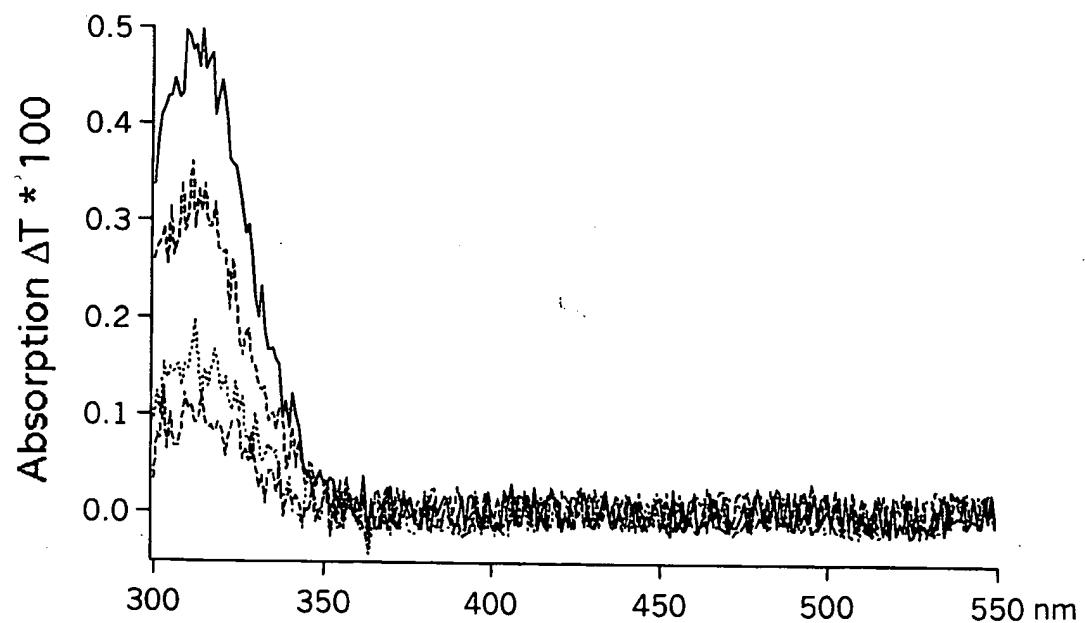


Fig. 4

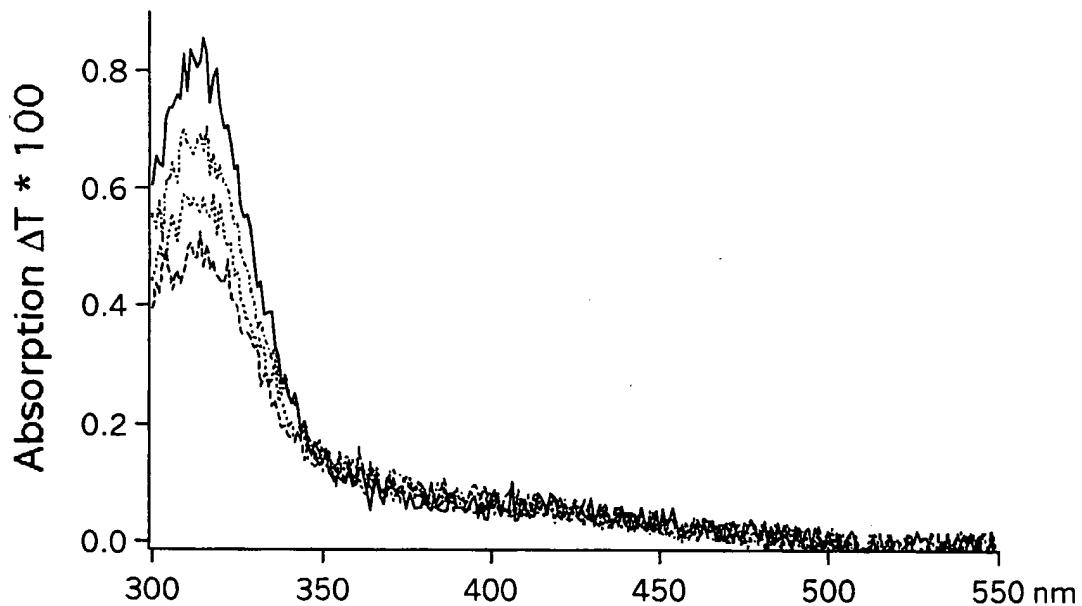


Fig. 5

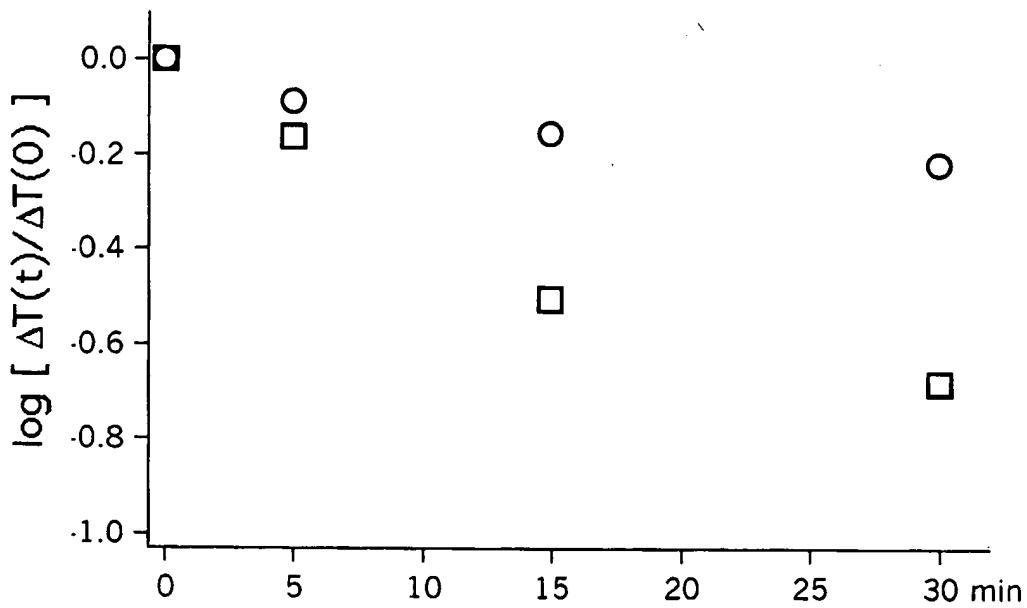


Fig. 6

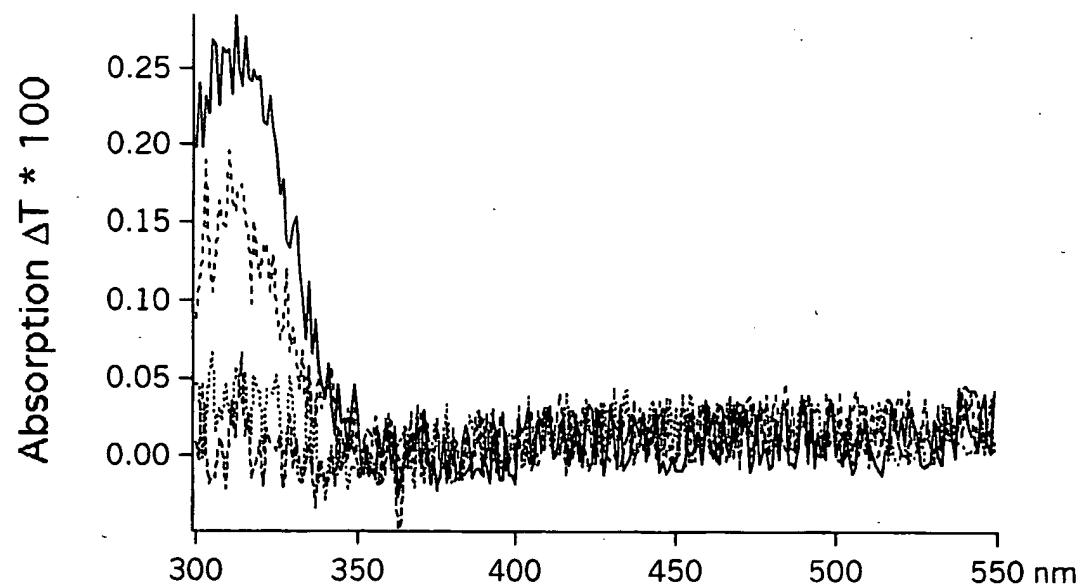


Fig. 7

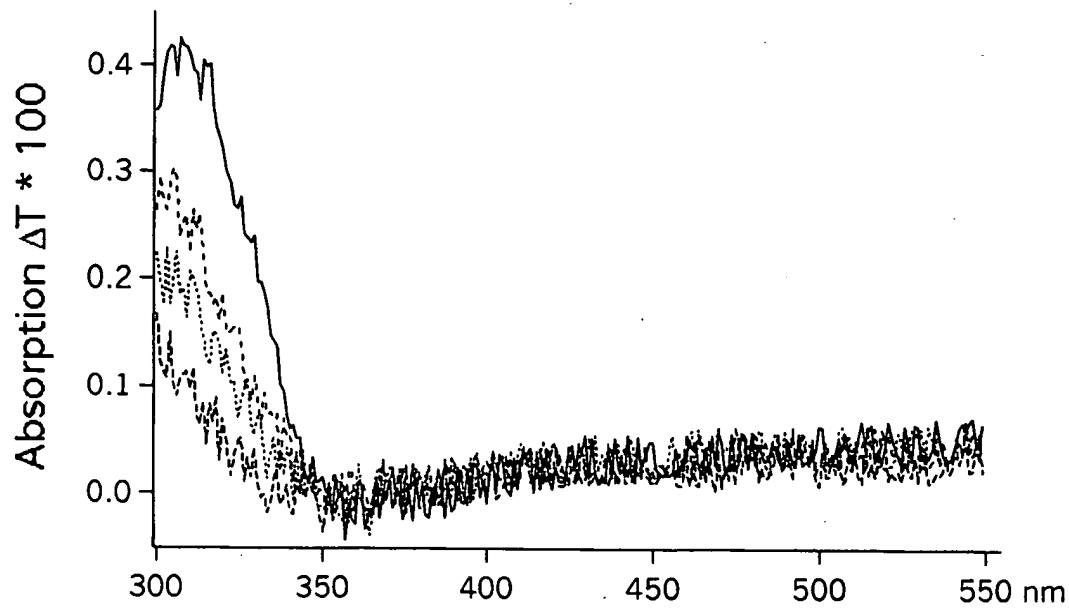


Fig. 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

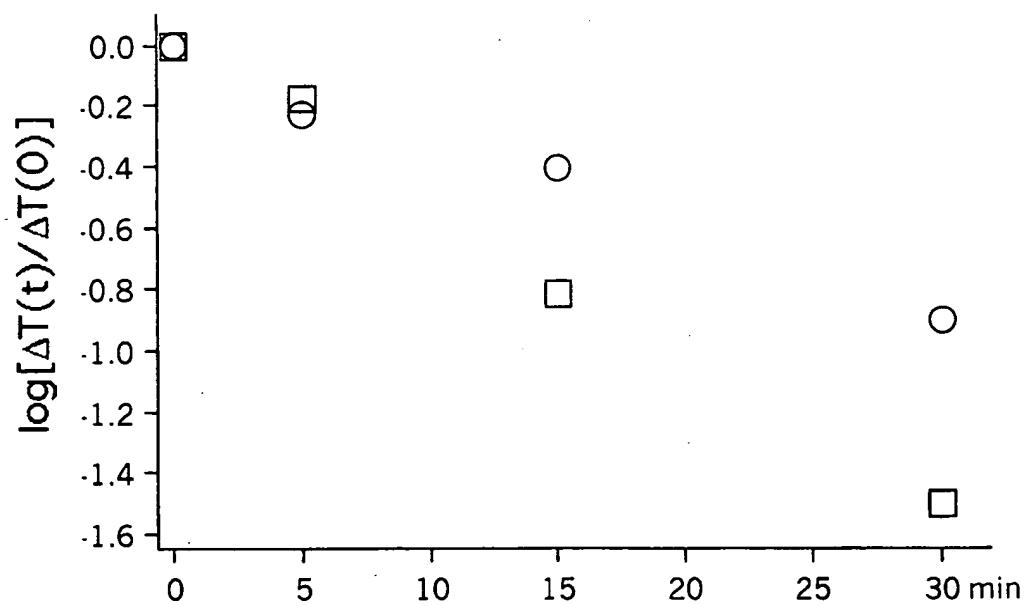


Fig. 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Production of nanocrystalline metal sulphide or (sulpho)selenide - by reacting gaseous metal compound with hydrogen sulphide and/or selenide in microwave plasma**

**Patent Assignee:** FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

**Inventors:** SEITH B; SZABO V; VOLLAUTH D

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19628357	A1	19980115	DE 1028357	A	19960713	199808	B

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1028357 A ( 19960713)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19628357	A1		4	C01G-001/00	

**Abstract:**

DE 19628357 A

Production of a nanocrystalline metal sulphide, metal-selenide or metal sulphoselenide comprises reacting a gaseous metal compound with hydrogen sulphide and/or selenide in a microwave plasma.

**USE** - Used as pigment, luminescent and phosphorescent material.

**ADVANTAGE** - Metal selenide or sulphoselenides can be used in finely divided form.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11661098

THIS PAGE BLANK (USPTO)